

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 09 c, 1/50

B 60 e, 1/00

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 22 f, 1/50

63 e, 12

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 111 556

Aktenzeichen: P 21 11 556.0

Anmeldetag: 10. März 1971

Offenlegungstag: 23. September 1971

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum: 11. März 1970

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 18744

54

Bezeichnung: Laufflächen-Ruß mit erhöhter Straßen-Abriebfestigkeit und Verfahren zu seiner Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Cities Service Company, New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Eideneier, F., Dipl.-Ing.; Ruff, M., Dipl.-Chem. Dr.;  
Beier, J., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 7000 Stuttgart

72

Als Erfinder benannt: Fife, Leon M.; Estopinal, Earl Joseph; Monroe; La.;  
McDonald, Bruce Barton, El Dorado, Ark. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2111556

PATENTANWÄLTE

Dipl.-Ing. EIDENEIER

Dipl.-Chem. Dr. RUFF

Dipl.-Ing. J. BEIER

2111556

7 STUTTGART 1

Neckarstraße 50

Telefon 22 70 51

10. März 1971  
R/Fi

Anmelderin: Cities Service Company  
60 Wall Street  
New York, New York  
USA

A 13 646

**Laufflächen-Ruß mit erhöhter Straßen-Ab-  
riebfestigkeit und Verfahren zu seiner Herstellung**

Gemäß der Erfindung werden heiße Verbrennungsgase durch einen zusammenlaufenden kegelstumpfförmigen Abschnitt einer Ofen-Reaktionskammer in einer spiralförmigen Bahn geführt und bilden somit einen sich schnell drehenden Wirbel, welcher sich zu einer fortschreitend engeren Spirale zusammenzieht in dem Maße, in dem sich die Gase in Richtung auf den Ausgang des zusammenlaufenden Abschnittes bewegen. Ein Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial wird in die heißen Gase des Wirbels eingeführt, sorgfältig damit vermischt und mindestens zum Teil darin pyrolisiert, während sich die heißen Gase im zusammenlaufenden Abschnitt der Ofenkammer befinden. Der Wirbel

109839/1605

wird dann aus dem konvergierenden Abschnitt herausgelassen, und die fortlaufende Pyrolyse des Ausgangsmaterials führt zur Bildung eines Aerosols von in den gasförmigen Produkten der Verbrennung und thermischen Zersetzung suspendiertem Ruß. Das Verhältnis von Luft zu Brennstoff, der zur Erzeugung der heißen Verbrennungsgase verbrannt wird, liegt unter ca. 0,017, wenn es durch folgenden Ausdruck bestimmt wird:

Volumen Luft, CFH bei 60°F. und 30 in. Hg.  
Durch Brennstoffverbrennung freigesetzte Wärme, B.T.U./Std.

Der Brennstoff, das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial und die Luft werden der Pyrolysereaktion in Anteilen zugeführt, welche ein Molverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff über ca. 2,05 ergeben. Die Bestandteile des Wirbels werden aus dem Auslaß des konvergierenden Abschnittes mit einer linearen Geschwindigkeit im Bereich von ca. 122m (400 feet) bis ca. 760m (2500 feet) pro Sekunde herausgeführt und das erhaltene Aerosol wird innerhalb von ca. 0,013 Sekunden nach dem Austreten des Wirbels aus dem konvergierenden Abschnitt auf eine Temperatur nicht über ca. 870°C (1 600°F.) abgeschreckt.

Es ist seit einiger Zeit bekannt, daß Ruß in technischem Maßstab durch "Wirbelblasverfahren" hergestellt werden kann, bei denen ein bestimmtes Kohlenwasserstoff-Rohmaterial (im folgenden als Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial oder Ausgangsmaterial bezeichnet) in die Ofen-Reaktionskammer eingespritzt und innerhalb einer schnell drehenden zylindrischen Masse von hocherhitzten Verbren-

109839/1605

nungsgemäß, die durch Vorwärtströben einer brennenden Mischung aus Brennstoff und Luft in einer kreisförmigen Richtung mit hoher Geschwindigkeit erzeugt ist, dispergiert wird.

Das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial wird so innerhalb der erhaltenen Spirale der heißen Verbrennungsgase pyrolysiert unter Bildung von Ruß, gasförmigen Produkten der thermischen Zersetzung des Ausgangsmaterials und, in den meisten Fällen, gasförmigen Produkten der partiellen Verbrennung eines kleineren Anteils des Ausgangsmaterials mit Sauerstoff. Bei der Bildung wird der Ruß in den gasförmigen Produkten der Pyrolyse-Reaktion suspendiert, so daß ein Aerosol gebildet wird. Das Aerosol wird anschließend fraktioniert, um das Endprodukt, Ruß, zu gewinnen.

Durch Einstellung der variablen Verfahrensparameter ist es möglich, in technischem Maßstabe eine große Anzahl von Rußqualitäten herzustellen, wobei das "Wirbelblasverfahren" angewandt wird. So können die Eigenschaften des Rußes beispielsweise gesteuert werden durch Regulieren von solchen Bedingungen, wie das Verhältnis von Ausgangsmaterial zu heißen Verbrennungsprodukten, die zur Bildung der Reaktionsmischung verwendet werden, das Ausmaß der in der Reaktionskammer während der Bildung von Ruß vorhandenen Turbulenz, die Zusammensetzung der heißen Verbrennungsprodukte, die für die Pyrolysereaktion verwendet werden, sowie die Reaktionstemperatur und-Zeit.

Ältere Reaktortypen, die zur Durchführung des Wirbelblasverfahrens verwendet wurden, besitzen eine zylindrische

Verbrennungskammer, welche axial mit einer zylindrischen Reaktionskammer von im wesentlichen geringerem Durchmesser in Verbindung steht. An der Verbindungsstelle der beiden Kammern befindet sich eine abrupte Schulter. Eine brennbare Mischung aus Brennstoff und Luft wird tangential in die Verbrennungskammer eingeführt und dort unter Wirbelung verbrannt. Nach dem Eintreten in die Reaktionskammer bilden diese Verbrennungsgase eine sich schnell drehende zylindrische Spirale, welche sich in Längsrichtung durch die Reaktionskammer zu einem Ausgang bewegt. Bei diesen Reaktionen wird das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial direkt in die Verbrennungskammer eingespritzt und dann in den Körper der Spirale innerhalb der Reaktionskammer oder sonst in das "Auge" im Zentrum der Spirale geführt. In beiden Fällen wird das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial mit Verbrennungsgasen gemischt, bevor die Verbrennung des Brennstoffs im wesentlichen vollständig abgelaufen ist. Weiterhin wird der Kohlenwasserstoff innerhalb der heißen Gase unter Bewegungs- und Temperaturbedingungen dispergiert, welche relativ niedrig sind.

In jüngerer Zeit wurden "Wirbelblasreaktoren" entwickelt mit einem zusammenlaufenden kegelstumpfförmigen Abschnitt vor der Ofen-Reaktionskammer, da eine solche Ausbildung einen weicheren Übergang der Reaktionsmischung aus dem Verbrennungsabschnitt in die Zone der Bildung des Rußes ermöglicht, als dies bei den oben erwähnten älteren Reaktoren mit einer abrupten Schulter an der Verbindungsstelle der beiden Kammern der Fall ist. Es wird nicht nur eine gleichmäßigere Verbrennung geschaffen durch einen solchen zusammenhängenden Abschnitt sondern es findet auch eine

geringere Erosion der Reaktionskamm r-Ausfütterung statt. Dementsprechend ist der Betriebswert und die Lebensdauer eines solchen Reaktors beträchtlich verbessert.

Nach dem US-Patent 3 490 869 kann Ruß mit hervorragender Beständigkeit gegenüber Laufflächenabrieb in Gummireifen-Laufflächen hergestellt werden, indem ein Brennstoff mit Luft oder einem äquivalenten oxydierenden Gas verbrannt wird, die erhaltenen heißen Verbrennungsgase in einen konvergierenden kegelstumpfförmigen Abschnitt der Ofenkammer eingeführt werden, wobei aus den erhaltenen Gasen ein sich schnell drehender Wirbel gebildet wird, der sich zu einer fortschreitend engeren Spirale zusammenzieht, während sich die Gase in Richtung auf den Auslaß des konvergierenden Abschnittes bewegen, und das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial in diese im konvergierenden Abschnitt wirbelnden Gase eingeführt, mit diesen sorgfältig vermischt und in diesen mindestens teilweise pyrolysiert wird. Der Wirbel aus den heißen Verbrennungsgasen und dem teilweise pyrolysierten Ausgangsmaterial wird dann aus dem konvergierenden Abschnitt in einen relativ größeren stromabwärts gelegenen Abschnitt überführt, in dem die Pyrolyse des Ausgangsmaterials vervollständigt und das erhaltene Aerosol vor der Fraktionierung des Aerosols und der Gewinnung des Rußes auf eine wesentlich tiefere Temperatur abgeschreckt wird.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß Ruß für Laufflächen mit einer erheblich größeren Beständigkeit gegenüber Straßenabrieb in Gummireifen-Laufflächen hergestellt werden kann, wenn man das vorher beschriebene Wirbelreaktionsverfahren anwendet und dabei spezifische



kritische Arbeitsbedingungen aufrecht erhält. Dementsprechend besitzen die erfindungsgemäß hergestellten Rußsorten eine erheblich größere Straßenabrieb-Beständigkeit als solche, die lediglich unter Anwendung der im US-Patent 3 490 869 beschriebenen Verfahrensbedingungen hergestellt sind.

Die Verbrennung des Brennstoffs, die Bildung eines Wirbels aus den erhaltenen heißen Gasen und das Vermischen des Ausgangsmaterials damit kann in Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen Stand der Technik durchgeführt werden. Aus diesem Grund kann die durch das obige Patent gegebene Lehre für ein volleres Verständnis und als Anleitung für die Praxis der vorliegenden Erfindung herangezogen werden, es sei jedoch erwähnt, daß die vorliegende Erfindung auch bei anderen Wirbel-Reaktionsverfahren angewandt werden kann, wie sie z.B. in den US-Patenten 3 256 065 und 3 256 066 beschrieben sind.

Wie bereits vorher erwähnt, sind bestimmte Arbeitsbedingungen, die sich von den in den bekannten Verfahren angewandten Bedingungen in spezifischer Weise unterscheiden, für die Durchführung der vorliegenden Erfindung wesentlich:

1. Der Brennstoff wird im Gemisch mit Luft zur Erzeugung der heißen Verbrennungsgase verbrannt, während ein Verhältnis von Luft zu Brennstoff in der Mischung angewandt wird, welches unter ca. 0,017 liegt, wenn es durch den folgenden Ausdruck bestimmt ist:

Volumen Luft, CFH bei 60°F und 30 in. Hg.  
Durch Brennstoffverbrennung freigesetzte Wärme B.T.U./Std.

2. Der Brennstoff, das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial und die Luft werden der Pyrolysereaktion in Anteilen zugeführt, welche ein Molverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff von mehr als ca. 2,05 (60°F. und 30 in. Hg.) ergeben.
3. Die Bestandteile des Wirbels werden aus dem Ausgang des konvergierenden kegelstumpfförmigen Abschnitt des Ofens mit einer linearen Geschwindigkeit herausgeführt, welche innerhalb des Bereichs von ca. 120m (400 feet) bis ca. 760m (2500 feet) pro Sekunde bei den tatsächlich vorhandenen Temperatur- und Druckbedingungen liegen, und das erhaltene Aerosol wird auf eine Temperatur von nicht über ca. 815°C (ca. 1500°F.) innerhalb ca. 0,013 Sekunden abgekühlt, nachdem der Wirbel aus dem konvergierenden Abschnitt herausgeführt ist. Diese Abschreckzeit wird bestimmt aus der oben erwähnten Geschwindigkeit der Bestandteile des Wirbels, während sie aus dem konvergierenden Abschnitt des Ofen herauskommen.

Das Verhältnis von Luft zu Brennstoff liegt vorteilhafterweise innerhalb des Bereichs von ca. 0,010 bis ca. 0,016, bestimmt nach dem obigen Ausdruck. Das Aerosol kann mit Vorteil auf eine Temperatur von ca. 315 bis 870°C (ca. 600 bis 1600°F.) innerhalb von ca. 0,005 bis ca. 0,010 Sekunden abgekühlt werden, nachdem die Bestandteile des Wirbels aus dem konvergierenden Abschnitt des Ofens heraus-treten. Es ist weiterhin vorteilhaft, die Komponenten des Wirbels aus der Austrittsöffnung des konvergierenden Abschnittes mit einer Geschwindigkeit im Bereich von ca.

250m (800 feet) bis ca. 400m (1300 feet) pro Sekunde austreten zu lassen und das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial und die Luft der Pyrolysereaktion in Anteilen zuzuführen, welche ein Molverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff innerhalb eines Bereichs von ca. 2,05 bis 2,50 ergeben.

Gemäß der Erfindung können die heißen Verbrennungsgase in die Ofenkammer mit hoher Geschwindigkeit eingeblasen bzw. eingespritzt und gegen die Wand des konvergierenden kegeltumpfförmigen Abschnittes gerichtet werden, um einen gut begrenzten Wirbel zu bilden, bei dem sich die Masse der heißen Gase an der Innenseite der geneigten Wand befindet und so den Körper eines Wirbels bildet, wobei im Zentrum des Körpers im wesentlichen ein Hohlraum besteht. Der Hohlraum ist seiner Begrenzung nach ein konischer Bezirk, der dem Innumfang des Körpers entspricht und einen relativ niedrigeren Druck und eine niedrigere Kreisgeschwindigkeit besitzt. Bei dieser Ausbildung wird die Masse der in den konvergierenden kegeltumpfförmigen Abschnitt eingeführten Gase, d.h. diejenigen Gase, die den Körper des Wirbels bilden, in einen engen Kontakt mit der Wand des konvergierenden Abschnittes gezwungen, während die Spirale in Richtung auf den Ausgang läuft. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß die kegelige Wand einen ständig ansteigenden verengenden Effekt während der Längsbewegung der Gase darstellt und somit eine verlängerte Scheuerwirkung ausübt. Zusätzlich nimmt die Turbulenz innerhalb der Gase fortschreitend zu, solange die Kreis- und die Längsgeschwindigkeit ansteigen, während sich die Spirale verdichtet. Dementsprechend ist die kombinierte innerhalb der Gase durch fortwährende

109839/1605

zwangsweise Wandberührung und ständig steigende Geschwindigkeit erzeugte Bewegung sehr intensiv und bietet erhöhte Parameter-Grenzen des Vermischens und mindestens teilweise Pyrolyse des Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials innerhalb der heißen Verbrennungsgase. Es wird angenommen, daß eine gleichermaßen intensive Bewegung nicht erhalten werden kann, wenn der Wirbel nicht durch eine zusammenlaufende Wandung während der Einführung des Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials in den Körper des Wirbels zurückgehalten wird, und auch dann nicht, wenn die Masse der heißen Gase nicht zu einem Wirbelkörper gebildet werden, der im Bereich der zusammenlaufenden Wände zurückgehalten wird. Deshalb können maximale Bewegungseffekte für eine Dispersion und eine mindestens teilweise Reaktion des Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials nach der Erfindung erhalten werden, indem das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial direkt in den konvergierenden kegelstumpfförmigen Abschnitt eingeführt und der Kohlenwasserstoff weniger in den Hohlraum als vielmehr sofort in den Wirbelkörper eingeführt wird, so daß der Kohlenwasserstoff in den Wirbelkörper eintritt, bevor eine wesentliche thermische Zersetzung stattfindet. Da die Bewegung der Gase innerhalb des Wirbelkörpers so intensiv ist, findet eine sorgfältige und gleichmäßige Dispergierung des Ausgangsmaterials innerhalb der Verbrennungsgase sehr schnell statt. Gleichzeitig beginnt die Temperaturerhöhung des Ausgangsmaterials im Wirbel auf Pyrolysetemperaturen, und das Erhitzen ist nicht nur durch die sorgfältige Dispersion des Kohlenwasserstoffs sondern auch durch die beträchtliche im Bereich der zusammenlaufenden Wand stattfindende Bewegung in erheblichem Maße erleichtert, da die Wärmeüberführung von der Wand auf

den Kohlenwasserstoff sehr leicht sowohl durch Leitung als auch durch Strahlung stattfinden kann. Im Betrieb kann die Temperatur der heißen Verbrennungsgase in dem konvergierenden Abschnitt in Höhen von etwa  $1930^{\circ}\text{C}$  ( $3500^{\circ}\text{F.}$ ) liegen, im allgemeinen wird sie jedoch innerhalb eines Bereiches von etwa  $1315$  bis  $1650^{\circ}\text{C}$  ( $2400$  bis  $3000^{\circ}\text{F.}$ ) liegen.

Mit Vorteil kann der Brennstoff, der zur Erzeugung von Wärme für die Pyrolysereaktion verbrannt wird und zwar getrennt von irgendeiner möglichen teilweisen Verbrennung des Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials, im wesentlichen vollständig vor dem Vermischen des Ausgangsmaterials mit den Verbrennungsgasen verbrannt werden, welche aus der Verbrennung des Brennstoffes stammen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Brennstoff im wesentlichen vollständig verbrannt bevor das Ausgangsmaterial in den Wirbel eingeführt wird. In jedem Fall wird die Brennstoffverbrennung vollendet sein bis zu dem Punkt, an dem die Maximumtemperatur innerhalb der Verbrennungs-Reaktionszone im wesentlichen vor dem Auslaß des kegelstumpfförmigen Abschnittes auftritt, und im allgemeinen vor der Einführung des Ausgangsmaterials in den Wirbelkörper. In dieser Hinsicht ist es vorteilhaft, den Brennstoff und Luft sorgfältig vor der Einführung in die Reaktionskammer des Ofens vorzumischen, da eine wesentliche Verbrennung des Brennstoffes vor dem Vermischen der erhaltenen Verbrennungsprodukte mit dem Ausgangsmaterial zuverlässig mit einfachen Mischeinrichtungen sichergestellt werden kann. Die Vormischung von Brennstoff und Luft außerhalb der Reaktionskammer des Ofens ist jedoch nicht notwendig, da ein geeignet

gebaut r Verbr nnungsabschnitt vor dem k gelstumpfförmig n Abschnitt verwendet werden kann, um eine ausreichende innere Mischung und Verbrennungszeit für eine vollständige Verbrennung des Brennstoffes vor der Bildung des Wirbels zu schaffen. Da sich diese Erfindung mit der Einführung von unverbrannten Brennstoffmischungen, teilweise verbrannten Brennstoffmischungen oder den Produkten der vollständigen Verbrennung des Brennstoffes in die Reaktionskammer des Ofens befaßt, werden unter dem Ausdruck "Verbrennungsgase", wie er hier verwendet wird, alle die eben erwähnten Gase verstanden, soweit im einzelnen nichts anderes gesagt ist. In ähnlicher Weise werden unter dem Begriff "Luft" wie er hier verwendet wird, auch Äquivalente von Luft verstanden, so z.B. mit Sauerstoff angereicherte Luft.

Zur Bildung des Wirbels mit einem wesentlichen Hohlraum können ein oder mehrere Tunnel zum tangentialen Einblasen der Verbrennungsgase in die Reaktionskammer des Ofens angewendet werden, wobei das Einblasen mit einer ausreichenden Geschwindigkeit erfolgt, um innerhalb des konvergierenden kegelstumpfförmigen Abschnittes einen Wirbel mit wesentlicher Längs-Geschwindigkeit zu schaffen. Die Längs-Geschwindigkeit wird insbesondere häufig in der Größenordnung von  $1/2$  der Spiralgeschwindigkeit des Gases sein, wenn der Neigungswinkel der Spirale ungefähr  $60^\circ$  von der Horizontalen beträgt. Bei einem konvergierenden kegelstumpfförmigen Abschnitt von etwa  $35$  bis  $45^\circ$  kann der Neigungswinkel der Gasspirale innerhalb des Wirbels nahezu  $60^\circ$  am Einlaß des konvergierenden Abschnittes und nahezu  $0^\circ$  am Auslaß des Abschnittes, beispielsweise  $10^\circ$ , betragen.

Wenn die Verbrennungsgase unter geringem Druck, d.h. nur wenigen Atmosphären Überdruck (a few pounds gauge pressure),

in den Ofen geblasen wird, dann werden eine Reihe von Tunneln mit geringem Durchmesser bevorzugt, da der Wirbelkörper auf diese Weise leichter gebildet werden kann als mit einem oder zwei Tunneln mit großem Durchmesser. Wenn erwünscht, kann die Reaktionskammer des Ofens mit einem Verbrennungsabschnitt für den Brennstoff, vorzugsweise einem solchen mit im wesentlichen kreisförmigem Querschnitt, versehen sein, der vor dem konvergierenden kegelförmigen Abschnitt zur Aufnahme der Verbrennungsgase bei ihrem Eintritt in das Ofeninnere angeordnet ist. Der Verbrennungsabschnitt für den Brennstoff kann angewandt werden zur Vervollständigung der Verbrennung des Brennstoffs vor der Einführung der heißen Gase in den mit ihm in Verbindung stehenden konvergierenden Abschnitt oder einfach als Hilfe bei der Umwandlung der Gase in den Wirbelkörper, oder zu beidem.

Der Neigungswinkel und die Länge des konvergierenden kegelförmigen Abschnittes gemäß der Erfindung sind innerhalb weiter Grenzen variierbar, optimale Ergebnisse werden jedoch erhalten, wenn der Neigungswinkel zwischen ca. 30 und 90° liegt und die Länge des Abschnittes mindestens gleich dem Durchmesser der Auslaßöffnung ist. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Neigungswinkel zwischen ca. 35 und 45°, wobei die Abschnittslänge mindestens dem Dreifachen des Durchmessers des Auslasses entspricht. Es ist für den Fachmann verständlich, daß der Auslaßdurchmesser des kegelförmigen Abschnittes Variationen unterworfen ist und hauptsächlich von den für die Erzielung wünschenswerter Rußeigenschaften bei einer gewählten Produktionsgeschwindigkeit für den Ruß erforderlichen Geschwindigkeitsbedingungen bestimmt wird. Die praktische Durchführbarkeit sollte auch beachtet werden, d.h. der Auslaß-

109839/1605

durchmesser wird zweckmäßigerweise so bemessen, daß er die Verwendung von leicht zur Verfügung stehenden und wirtschaftlichen Vorrichtungen zum Eindrücken der Verbrennungsgase in den Ofen und durch den Auslaß des konvergierenden Abschnittes hindurch erlaubt, da es leicht verständlich ist, daß die Höhe des benötigten Druckes bei einem bestimmten Gasdurchsatz ansteigen muß, wenn der Durchmesser des Auslasses verringert wird.

Die Erfindung beschränkt sich nicht auf die Verwendung eines besonderen Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials, vielmehr können Kohlenwasserstoffmaterialien im weitesten Sinne verwendet werden, unabhängig davon, ob sie in gasförmigem, dampfförmigem oder flüssigem Zustand vorliegen. Die Verwendung eines Crack- oder Destillationsrückstand-Kohlenwasserstoffs mit hohem Molekulargewichts und hohem Gehalt an aromatischen Verbindungen ist jedoch gewöhnlich bevorzugt. Mit besonderem Vorteil verwendete Kohlenwasserstoff-Rückstände haben einen Gehalt an aromatischen Verbindungen von nicht weniger als ca. 65 Gewichtsprozent, ein Haupt-Molekulargewicht innerhalb des Bereichs von ca. 100 bis ca. 400 und einen "UOP" Charakterisierungsfaktor (K) innerhalb des Bereichs von ca. 9 bis 10,5. Obwohl ein Vorheizen erforderlich sein kann, um eine Viskosität zu erreichen, bei der solche Kohlenwasserstoffe in flüssiger Form leicht fließen, können die Kohlenwasserstoffe auch in die Ofenkammer in Form eines atomisierten Sprühstrahles aus flüssigen Tröpfchen eingespritzt werden, wobei die Verdampfung des Kohlenwasserstoffs durch Wärmeaufnahme aus den heißen Verbrennungsgasen erfolgt.



Das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial kann direkt in den konvergierenden kegelstumpfförmigen Abschnitt der Reaktionskammer auf jede geeignete Weise eingeführt werden, so daß er in den Wirbelkörper zwischen dessen Enden eintritt und innerhalb der heißen Gase des Wirbelkörpers dispergiert wird, bevor eine wesentliche thermische Zersetzung des Ausgangsmaterials stattfindet. Der Kohlenwasserstoff kann beispielsweise durch die geneigte Seitenwand des konvergierenden Abschnittes von einem oder mehreren Punkten entlang des Umfanges des Wirbels eingeführt werden. Eine besonders vorteilhafte Einföhrungstechnik für das Ausgangsmaterial in das Innere des kegelstumpfförmigen Abschnittes ist das Einföhren aus einer axialen Stelle innerhalb des Abschnittes, wobei der Kohlenwasserstoff nach außen von der Stelle in den Wirbelkörper getrieben wird. Eine wärmeisolierte Atomisierspitze kann beispielsweise innerhalb des konvergierenden Abschnittes an einer Stelle entlang dessen Achse angeordnet sein, um ein hohlkegelförmiges Muster von Tröpfchen zu erzeugen, welche nach außen in den Wirbelkörper mit hoher Geschwindigkeit fliegen. Der Atomisierer sollte vorteilhafterweise einstellbar sein, da ein Nachstellen der Ausgabestelle für das Ausgangsmaterial von Zeit zu Zeit wünschenswert sein kann. Es ist verständlich, daß das im nach außen getriebenen Ausgangsmaterial mitgegebene Moment eingestellt bzw. reguliert werden muß, um den Eintritt des Ausgangsmaterials in den Wirbelkörper sicherzustellen, wobei gleichzeitig ein Durchtritt von beträchtlichen Mengen unverdampften Materials bis zur geneigten Wand des konvergierenden Abschnittes vermieden werden soll, da ein übermäßiges Auftreffen des unverdampften Materials zu einer Koksbildung auf der Wand und somit zu einer Unter-

brechung der gewollten Strömungsmuster innerhalb der Reaktionskammer führen würde. In der Praxis können die optimalen Ausgabemuster durch Auswahl einer geeigneten Zerstäuberdüse und Einregulierung des damit verwendeten Ausgabedruckes aufgebaut werden. Der Fachmann kann dementsprechend nach einigen einfachen Vorversuchen die richtigen Bedingungen leicht einstellen.

Die Stelle, an der Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial in den kegelstumpfförmigen Abschnitt eingeführt wird, ist variierbar und wird hauptsächlich von der Art der beim herzustellenden Ruß gewünschten kolloidalen, chemischen und Benutzungseigenschaften bestimmt. Bei Verwendung eines konvergierenden Abschnittes mit einem Einschlußwinkel zwischen ca. 30 und 90° und einer Länge, die mindestens so groß ist wie der Auslaßdurchmesser, werden die am meisten bevorzugten Rußqualitäten erhalten, wenn das Ausgangsmaterial an einer Stelle stromaufwärts vom Auslaß eingeführt wird, deren Abstand vom Auslaß ungefähr so groß ist wie der Auslaßdurchmesser. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial in den konvergierenden Abschnitt an einer Stelle stromaufwärts des Auslasses eingeführt, welche zwischen ca. dem einfachen und vierfachen Auslaßdurchmesser vom Auslaß entfernt ist. Eine solche Einführungsstelle ist besonders dann mit Vorteil anwendbar, wenn der konvergierende Abschnitt einen Einschlußwinkel zwischen ca. 35 und 45° hat und eine Länge von mindestens dem vierfachen Auslaßdurchmesser. Bei dem gerade erwähnten Kegelwinkel und der Kegellänge liegt der Punkt, an dem das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial in den konvergierenden Abschnitt

stromaufwärts vom Auslaß eingeführt wird, bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung in einem Abstand vom Auslaß, welcher mindestens dem doppelten, vorzugsweise dem zweifachen bis vierfachen Auslaßdurchmesser entspricht.

Bei Verwendung einer axial angeordneten Atomisierspitze zur Ausgabe eines atomisierten Sprühstrahles von flüssigen Tröpfchen des Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials in den Wirbel hat die Entfernung der Spitze von dem Auslaß des konvergierenden Abschnittes einen beträchtlichen Einfluß auf die Eigenschaften des durch Pyrolyse des Ausgangsmaterials gebildeten Rußes, d.h. die kolloidalen, chemischen und Benutzungseigenschaften des Rußes hängen häufig beträchtlich von der Lage der Atomisierspitze relativ zum Auslaß des konvergierenden Abschnittes ab. Die richtige Lage der jeweiligen Art einer Spitze zur Herstellung einer besonderen Rußqualität kann bei dem jeweiligen gegebenen Ofen am besten durch Versuche bestimmt werden.

Der Konuswinkel, mit dem die flüssigen Tröpfchen von der Atomisierspitze ausgegeben werden, unterliegt ebenfalls beträchtlichen Variationen, wobei hier hauptsächlich eine Rolle spielt, daß die Masse des Ausgangsmaterials das "Auge" des Wirbels durchquert und in den Gasstrom hoher Geschwindigkeit im Bereich der Wand des konvergierenden Abschnittes einschneidet. Natürlich wird aber der Konuswinkel, mit dem die Tröpfchen die Atomisierspitze verlassen, die optimale Einstellung des axialen Ortes, von dem aus das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial innerhalb des kegelstumpfförmigen Abschnittes eingeführt wird, beein-

flussen, d.h. bei einer gegebenen Lage der Spitze wird die Stelle, an der der Kohlenwasserstoff in den Wirbel eintritt vom konischen Ausgabemuster der Tröpfchen abhängig sein.

Als allgemeine Regel gilt, daß die am meisten bevorzugten Ergebnisse dann erhalten werden, wenn die Spitze vom Auslaß des konvergierenden Abschnittes bis auf eine Entfernung abgezogen wird, welche eine turbulente Vermischung zwischen Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial und den Wirbelgasen neben der geneigten Wand des konvergierenden Abschnittes erlaubt. Kautschukqualitäten von Ruß, die durch eine hohe Laufflächen-Abriebfestigkeit charakterisiert sind, werden hergestellt, wenn das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial an einer Stelle in die Gase des Wirbelkörpers eintritt, welche etwas vom Auslaß des konvergierenden Abschnittes entfernt ist. In dieser Hinsicht sei bemerkt, daß gerichtete Änderungen in der Feinheit und den Struktureigenschaften des Rußes, wie sie durch Farbfestigkeits- und Öl-Adsorptionsversuche angezeigt werden, auftreten können, wenn die Stelle, an der das Ausgangsmaterial den Wirbelkörper betritt, verändert wird, d.h. der Ruß kann etwas grober und die Struktur etwas stärker werden, wenn die Stelle des Materialeintritts in den Wirbelkörper mehr und mehr von dem Auslaß des konvergierenden Abschnittes entfernt wird. Als Folge davon kann die Teilchengröße des Rußes am grobsten sein, wenn die Struktur am stärksten und höchsten ist und umgekehrt. Im allgemeinen ist die Änderung der oben erwähnten Eigenschaften durch Verstellen des Einführungspunktes des Ausgangsmaterials innerhalb einer Zone

am stärksten betont, die zwischen den Enden des konvergierenden Abschnittes liegt, wobei die Länge der Zone kürzer ist als der gesamte Abschnitt und stromaufwärts von dessen Auslaß liegt. Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß durch anteilweises Zurückziehen des Einführungspunktes für das Ausgangsmaterial von dem Auslaß des konvergierenden Abschnittes ein spezifischer Punkt für optimale Feinheit und Struktur gefunden werden kann, um Maximalwerte für beide während eines gegebenen Betriebes zu erhalten, und daß weiteres Zurückziehen der Einführungsstelle zu einer höheren Struktur und geringeren Feinheit führt. Dementsprechend kann eine Regulierung der Feinheit des Rußes zur Erzielung der geeigneten Teilchengröße für eine bestimmte Laufflächenqualität durch Ändern der Eintrittsstelle des Ausgangsmaterials in den Wirbel erreicht werden. Jede gewünschte Regulierung der Struktur, nach oben oder nach unten, kann dann durch Zugabe von Hilfskohlenwasserstoff bzw. Alkalimetallen erreicht werden, wie dies allgemein bekannt ist.

Zweckmäßigerweise werden gemäß der Erfindung Atomisierungsspitzen verwendet, die ein hohles konisches Ausgabemuster der flüssigen Kohlenwasserstofftröpfchen ergeben, aber es ist auch möglich, die Tröpfchen in einem radialen Muster oder in einem gefüllten konischen Muster auszugeben, vorausgesetzt, daß die Masse der Tröpfchen den Wirbelkörper innerhalb des konvergierenden Abschnittes betritt. Es sei bemerkt, daß dann, wenn die Ausgabestelle zu nah am Auslaß des konvergierenden Abschnittes ist, die Möglichkeit besteht, daß die Tröpfchen eher in das "Auge" des Wirbels gerissen werden als in dessen Körper. Atomisierungsspitzen,

die einen relativ dünnen Tröpfchenkonus bei einem Einschlußwinkel von 45 bis 90° ergeben, werden vorzugsweise verwendet.

Da eine vollständige Pyrolyse des Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials innerhalb des konvergierenden kegelstumpfförmigen Abschnitts selten stattfindet, kann der Wirbel mit Vorteil in einen weiteren Abschnitt der Reaktionskammer ausgegeben werden, der mit dem konvergierenden Abschnitt durch dessen Auslaß in Verbindung steht und sich stromabwärts erstreckt, um somit zusätzlichen Reaktionsraum zu schaffen. Diese sich stromabwärts erstreckende Verlängerung des Reaktionskaumes kann eine zylindrische Gestalt oder eine andere geeignete Form haben, besonders wirkungsvolle Ergebnisse werden jedoch erhalten, wenn die den Wirbel bildenden Gase in einen ausgedehnten divergierenden kegelstumpfförmigen Abschnitt ausgegeben werden, in dem die Gase des Wirbels zu einem sich fortschreitend expandierenden Körper rückgebildet werden. Im einzelnen kann der divergierende kegelstumpfförmige Abschnitt einen Einschlußwinkel zwischen ca. 7 und 10° haben, da das Strömungsmuster dabei von einer Spiralströmung in eine hauptsächlich lineare Strömung bzw. Strömung ohne Rückmischung umgewandelt wird. Dementsprechend kommen die den Wirbel zusammensetzenden Gase aus dem Auslaß des konvergierenden Abschnittes im wesentlichen in Längsrichtung mit einer Geschwindigkeit heraus, welche relativ einheitlich ist, und dieser Zustand herrscht über dem gesamten Querschnitt und die gesamte Länge des divergierenden Abschnittes vor. Dies bietet den Vorteil, daß das Fortschreiten der Kohlenstoff



meisten Fällen vorteilhafterweise Kohlenwasserstoffe verwendet, insbesondere gasförmige paraffinische Kohlenwasserstoffe, wie Erdgas und flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Heizöle.

Die Verhältnisseinteilung von Brennstoff und freien Sauerstoff enthaltendem Gas ist variierbar, zur Herstellung der meisten Rußqualitäten ist es jedoch wünschenswert, für einen leichten Überschuß an freiem Sauerstoff zu sorgen, da auf diese Weise gewünschte Rußeigenschaften erhalten werden können. Wird Luft bei Umgebungstemperatur und Erdgas mit einem Btu-Heizwert von ca. 1000 pro SCF verwendet, um die heißen Verbrennungsgase zu erzeugen, dann können mehr als 10 SCF Luft mit jedem SCF Erdgas vermischt werden, um beim Verbrennen eine brennbare Mischung zu erhalten, in der ausreichende Mengen an überschüssigem Sauerstoff zur Verfügung stehen. Mit besonderem Vorteil liegt die mit jedem SCF vermischte Menge an Erdgas innerhalb des Bereichs von ca. 11 bis ca. 16 SCF. Die Herstellungsgeschwindigkeit von Ruß, die Ausbeute und Steuerung der Rußeigenschaften können verbessert werden durch Verwendung von vorerwärmter Luft anstelle von Luft mit Zimmertemperatur, d.h. die Luft wird vorteilhafterweise vor der Einleitung der Verbrennung des Brennstoffs auf über Raumtemperatur erwärmt. Vorerwärmen der Luft auf eine Temperatur innerhalb des Bereichs von ca. 315 bis 700°C (ca. 600 bis 1300°F.) ist besonders wünschenswert, es sollte jedoch Sorge dafür getragen werden, die Verwendung von an Brennstoff zu reichen brennbaren Mischungen zu vermeiden, damit die Reaktionstemperatur nicht eine Höhe erreicht, bei der die feuerfeste Ausfütterung des Ofens zerstört wird.



Bei Verwendung von Luft und einem Kohlenwasserstoff zur Erzeugung der heißen Verbrennungsgase sollten ausreichende Einsatzraten angewandt werden, um am Auslaß des konvergierenden Abschnittes eine tatsächliche lineare Geschwindigkeit von mindestens 120m (400 feet) pro Sekunde und vorzugsweise höher zu erzielen. Wenn als Ausgangsmaterial gleichzeitig ein Rückstandskohlenwasserstoff mit hohem Molekulargewicht und hohem Aromatenanteil verwendet wird, kann er vorteilhafterweise in die Reaktionskammer des Ofens mit einem Mengenverhältnis eingeführt werden, welches innerhalb des Bereichs von 0,8 bis 2,0 Gallonen (16°C; 60°F.) pro 1000 SCF Luft liegt, wenn Luft von Umgebungstemperatur verwendet wird, und innerhalb des Bereiches von 1,2 bis 2,2 Gallonen (16°C; 60°F.) pro 1000 SCF Luft liegt, wenn die Luft auf eine Temperatur innerhalb des Bereiches von ca. 315 bis 700°C (600 bis 1300°F.) vorerwärmt ist.

In manchen Fällen kann es erwünscht sein, dem Ruß bestimmte spezielle und günstige Eigenschaften zu verleihen, insbesondere verstärkte Struktur, indem ein Kohlenwasserstoff getrennt vom Ausgangsmaterial in die rußbildende Zone der Ofen-Reaktionskammer eingeführt wird. Eine solche Methode zur Strukturverbesserung des Rußes ist in der US-Patentschrift 2 985 511 (ausgegeben am 23. Mai 1961) beschrieben, wobei gasförmige paraffinische Kohlenwasserstoffe getrennt in die heißen Gase der Gebläseflamme in der Zone der Ofenkammer eingeblasen und damit vermischt werden, wo das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial eingespritzt wird und in den heißen Gasen während der anfänglichen Bildung der Rußteilchen vorliegt. In entsprechender Weise kann

so auch bei der Erfindung ein gasförmiger Kohlenwasserstoff verwendet werden, es ist aber auch möglich, einen flüssigen Kohlenwasserstoff zu verwenden, der beispielsweise der gleiche wie das Ausgangsmaterial sein kann, indem der flüssige Kohlenwasserstoff in Form eines atomisierten Sprühstrahls aus Tröpfchen in die Reaktionskammer eingesprüht wird. Wird Erdgas in der vorbeschriebenen Weise zur Verstärkung der Struktur getrennt eingeblasen und ist das Ausgangsmaterial ein Kohlenwasserstoffrest mit hohem Molekulargewicht und hohem Aromatengehalt, der in den Ofen in Form eines Sprühstrahls von flüssigen Tröpfchen eingesprüht wird, dann kann das Erdgas in die Ofenkammer getrennt in einem Mengenverhältnis eingeführt werden, das innerhalb des Bereichs von ca. 5 bis ca. 40 SCF pro Gallon (16°C; 60°F.) bis in die Ofen-Reaktionskammer eingeführten Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials liegt. Ein besonders bevorzugtes Mengenverhältnis liegt bei ca. 10 bis ca. 20 cubic feet Gas oder flüssigem Kohlenwasserstoff-Äquivalent pro Gallone Ausgangsmaterial.

Innerhalb der Reaktionskammer des Ofens kann sich die Ruß-Bildungszone über eine Entfernung erstrecken, welche einen wesentlichen Teil des konvergierenden kegelstumpfförmigen Abschnittes und des stromabwärts angeordneten Abschnittes umfaßt, der sich hinter dem Auslaß des konvergierenden Abschnittes befindet. Wesentliche Mengen an Ruß können innerhalb des konvergierenden Abschnittes vor dem Auslaß gebildet werden, da darin eine Pyrolyse des Ausgangsmaterials unter Reaktionsbedingungen stattfindet, welche bei anderen Reaktoren nicht existieren. Im allgemeinen wird die Reaktion innerhalb des stromabwärts befindlichen Abschnittes hinter dem Auslaß des konvergierenden Abschnittes

fortgesetzt, und die gesamte Rußbildungszone wird bei Temperaturen im Bereich von ca. 1760 bis ca. 1200°C (3200 bis 2200°F.) gehalten. Beispielsweise können die heißen Verbrennungsgase, in die das Ausgangsmaterial eingespritzt wird, eine Temperatur von 1760 bis 1500°C (3200 bis 2700°F.) im wesentlichen vor dem Auslaß des konvergierenden Abschnittes und eine Temperatur von 1760 bis 1430°C (3200 bis 2600°F.) am Auslaß besitzen, während eine Temperatur von 1430 bis 1200°C (2600 bis 2200°F.) stromabwärts vom Auslaß aufrecht erhalten wird. Es sei bemerkt, daß diese Temperaturen die tatsächliche Temperatur der heißen Verbrennungsgase in der Ruß-Bildungszone wiedergibt, da die feuerfesten Wandungen, die die Zone umgeben eine etwas niedrigere Temperatur haben können.

Wie oben erwähnt, wird das Ruß-Aerosol nach der Ausgabe der Komponenten des Wirbels aus dem konvergierenden Abschnitt des Ofens sehr schnell abgekühlt, d.h. die Temperatur wird innerhalb von 0,013 Sekunden oder weniger ab dem Zeitpunkt der Ausgabe aus dem konvergierenden Abschnitt auf unter ca. 870°C (1600°F.) erniedrigt. Dies kann am bequemsten durch Einsprühen eines Wassersprühstrahls in den stromabwärts befindlichen Abschnitt der Reaktionskammer des Ofens erreicht werden, und zwar an irgendeinem ausgewählten Punkt, an dem das "Abschneiden" innerhalb der erforderlichen Zeitdauer erzielt wird. Der Zweck dieses Abschreckens bzw. "Abschneidens" ist der, eine längere Erwärmung bei höheren Temperaturen und eine fortgesetzte Reaktion des Rußes mit den Gasen des Aerosols zu vermeiden, da dies die oberflächenaktiven Eigenschaften

des Rußes und letztlich sein Verhalten im Gummi schädlich beeinflussen würde. Es ist beispielsweise wünschenswert, daß der erhaltene Ruß durch eine relativ geringe Übertragung (ASTM D-1618-58T) wie 75 bis 95% und insbesondere 75 bis 90% gekennzeichnet ist.

Es sei hervorgehoben, daß die Arbeitsstufe der Einführung des Brennstoffs, des Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials und der Luft zur Pyrolysereaktion in Mengenverhältnissen, die ein Molverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff von mehr als ca. 2,05 ergeben, im Hinblick auf den Stand der Technik atypisch ist. Im US-Patent 3 490 869 liegen demgegenüber die in den Beispielen I bis IV verwendeten Mengenverhältnisse bei 1,32, 1,8, 1,5, und 2,03 (die zur Bestimmung der Verhältnisse verwendeten Bedingungen waren 16°C (60°F.) und 30 in. Hg). Es wird angenommen, daß diese höheren Verhältnisse eine schnellere Reaktionszeit bis zur Bildung des Rußes ermöglichen, welche in Kombination mit einer raschen Abschreckung des erhaltenen Aerosols in erheblichem Maße nützlich zur Bildung von Laufflächenqualitäten von Ruß ist, welche deutlich verbesserte Straßenabriebs-Beständigkeiten zeigen.

Die vorliegende Erfindung kann zur Verbesserung der Laufflächenabriebs-Beständigkeit jedes Laufflächen-Rußes angewandt werden, sie ist jedoch von ganz besonderem Vorteil bei der Herstellung der groberen Laufflächenqualitäten, wie HAF-H(N-347). Dementsprechend können Ruße im HAF-Feinheitsbereich hergestellt werden, welche eine 8 bis 9%-ige Verbesserung im Straßenabrieb bringen und dabei die wünschenswerten kalten Reifenlauftemperaturen und die Beständigkeit gegen Laufflächenbruch von einem herkömmlichen HAF-H-Ruß behalten. Im Ergebnis ist die Laufflächenabrieb-Beständig-

keit eines erfindungsgemäß hergestellten HAF-H-Rußes gleich der eines HAF/ISAF-H(N-285)-Rußes und annähernd der eines ISAF (N-220)-Rußes. Darüber hinaus wird eine niedrigere Reifenarbeitstemperatur erzielt als dies mit ISAF oder HAF/ISAF-H der Fall ist und das Produkt kann den Reifenherstellern zu dem Preis eines HAF-Rußes angeboten werden.

Da die erfindungsgemäß hergestellten Rußarten Gummirifenlaufflächen eine wesentlich erhöhte Straßenabriebsfestigkeit verleihen, besitzen sie zweifelsohne physikalische und/oder chemische Eigenschaften, die in bestimmter Weise verschieden sind von den Eigenschaften der bisher hergestellten bekannten Rußsorten. Diese Eigenschaften oder Charakteristika sind jedoch durch die zur Zeit bekannten Prüfmethoden nicht auffindbar. Es wurden einige Theorien aufgestellt, die noch zu überprüfen sind, so z.B. daß der Ruß in dem Reifen-Laufflächenvulkanisat eine einzigartige Struktur-Gestaltungskonfiguration besitzt oder ein einzigartiges Oberflächenphänomen bzw. chemisches Phänomen vorliegt, welches die Zwischenwirkung zwischen Gummi und Ruß fördert.

HAF-H-Rußsorten wurden unter Verwendung eines Ofenreaktors hergestellt, der im wesentlichen dem in Fig. 1 der US-Patentschrift 3 490 869 gezeigten entsprach, soweit nichts anderes gesagt ist, und die unten angegebenen Dimensionen hatte. Der Atomisierer entsprach im wesentlichen dem in Fig. 6 der US-Patentschrift 3 490 869 gezeigten.

Im ersten Versuch hatte der konvergierende kegeltumpfförmige Abschnitt des Ofens einen Einschlußwinkel von  $38^{\circ}$ , einen Einlaßdurchmesser von 102 cm (40 inches), eine Länge

von ca. 122 cm (48 1/4 inches) und einen Auslaßdurchmesser von 17,8 cm (7 inches). Der konvergierende Abschnitt lief aus in einen divergierenden kegelstumpfförmigen Abschnitt mit einem Einlaßdurchmesser von 17,8 cm (7 inches), einer Länge von 228,6 cm (90 inches) und einem Auslaßdurchmesser von 45,7 cm (18 inches). Im zweiten Versuch hatte der konvergierende kegelstumpfförmige Abschnitt des Ofens einen Einschlußwinkel von  $38^{\circ}$ , einen Einlaßdurchmesser von 102 cm (40 inches), eine Länge von 105,4 cm (41 1/2 inches) und einen Auslaßdurchmesser von 22,9 cm (9 inches). Der konvergierende Abschnitt lief aus in einen divergierenden kegelstumpfförmigen Abschnitt mit einem Einlaßdurchmesser von 22,9 cm (9 inches), einer Länge von 228,6 cm (90 inches) und einem Auslaßdurchmesser von 45,7 cm (18 inches).

Für das Atomisieren des flüssigen Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials wurde die Atomisiereinrichtung mit einer von Delavan Manufacturing Company entsprechend Katalog Nummer 1/2 WSF 40 gelieferten Atomisierspitze ausgerüstet, welche einen  $75^{\circ}$  Hohlkonus aus atomisierten flüssigen Tröpfchen erzeugte.

Im ersten Versuch, Ansatz Nr. 1, wurde der HAF-F-Ruß allein entsprechend den in der US-Patentschrift 3 490 869 gegebenen Lehren hergestellt. Verbrennungsluft mit  $540^{\circ}\text{C}$  ( $1000^{\circ}\text{F.}$ ) wurde dem Ofen mit einer Durchsatzmenge von 190 000 s.c.f.h. zugeführt, während Erdgas (100 B.T.U./cu.ft.) mit einer Durchsatzmenge von 11 000 s.c.f.h. zugeführt wurde, so daß sich ein Mengenverhältnis von Luft zu Brennstoff von 0,0173 ergab, das entsprechend dem obigen Ausdruck bestimmt wurde. Die Verbrennung des Brennstoffes wurde

109839/1605

in den Gebläsetunneln des Ofens eingeleitet, so daß eine brennende Mischung aus Brennstoff und Luft in die Verbrennungskammer gerichtet wurde. Diese wurde wiederum in einen Wirbel umgebildet, in den das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial mit Hilfe der Atomisiereinrichtung mit einer Geschwindigkeit von 280 Gallons ( $16^{\circ}\text{C}$ ;  $60^{\circ}\text{F.}$ ) pro Stunde eingeführt wurde, nachdem es auf eine Temperatur von  $150^{\circ}\text{C}$  ( $300^{\circ}\text{F.}$ ) vorerwärmt war. Diese Bedingungen führten zu einem Kohlenstoff-zu Sauerstoffverhältnis von 2,03. Die Atomisierspitze für das Ausgangsmaterial wurde an einem axialen Ort innerhalb des konvergierenden Abschnittes des Ofens 48,3cm (19 inches) stromaufwärts von der Auslaßöffnung des Abschnittes angeordnet. Die Komponenten des erhaltenen Wirbels verließen den Auslaß des konvergierenden Abschnittes mit einer berechneten linearen Geschwindigkeit von 366m (1200 feet) pro Sekunde. Das Aerosol wurde durch Einsprühen von Wasser in den Ofen mit einer Durchsatzrate von 9,0 Gallonen pro Minute an einer Stelle von 228,6cm (90 inches) stromabwärts vom Auslaß des konvergierenden Abschnittes abgeschreckt. Das Aerosol war so auf ca.  $760^{\circ}\text{C}$  ( $1400^{\circ}\text{F.}$ ) innerhalb von ca. 0,006 Sekunden abgekühlt, nachdem die Komponenten des Wirbels den Auslaß des konvergierenden Abschnittes verlassen hatten.

Beim zweiten Versuch, Ansatz Nr. 2, wurde HAF-H-Ruß entsprechend der Erfindung hergestellt. Verbrennungsluft mit  $540^{\circ}\text{C}$  ( $1000^{\circ}\text{F.}$ ) wurde dem Ofen mit einer Durchsatzmenge von 200 000 s.c.f.h. zugeführt, während Erdgas (1000 B.T.U./cu.ft.) mit einer Durchsatzmenge von 14 200 s.c.f.h. zugeführt wurde, so daß sich somit ein Verhältnis von Luft zu

Brennstoff von 0,014 ergab, unter Berechnung entsprechend dem oben erwähnten Ausdruck. Das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial wurde in den Wirbel mit einer Geschwindigkeit von 350 Gallonen ( $16^{\circ}\text{C}$ ;  $60^{\circ}\text{F.}$ ) pro Stunde eingeführt, nachdem es vorher auf eine Temperatur von  $150^{\circ}\text{C}$  ( $300^{\circ}\text{F.}$ ) vorerwärmt wurde. Die Atomisierspitze für das Ausgangsmaterial wurde an einer axialen Stelle innerhalb des konvergierenden Abschnittes des Ofens 45,7cm (18 inches) stromaufwärts von der Auslaßöffnung des Abschnittes angebracht. Die Komponenten des Wirbels verließen den Auslaß des konvergierenden Abschnittes mit einer berechneten linearen Geschwindigkeit von 290m (950 feet) pro Sekunde. Das Aerosol wurde durch Einsprühen von Wasser in den Ofen mit einer Durchsatzrate von 10,0 Gallonen pro Minute an einer Stelle abgeschreckt, die 228,6cm (90 inches) stromabwärts vom Auslaß des konvergierenden Abschnittes lag. Das Aerosol wurde auf diese Weise innerhalb von ca. 0,008 Sekunden, nachdem die Komponenten des Wirbels den Auslaß des konvergierenden Abschnittes verlassen hatten, auf ca.  $760^{\circ}\text{C}$  ( $1400^{\circ}\text{F.}$ ) abgekühlt.

Das während dieser Ansätze verwendete Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial war ein Petroleum-Crackrückstand, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften in Tabelle I aufgeführt sind.



TABELLE I

## Analyse des Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials

API-Dichte	0,2
Viskosität	
SSU bei 54°C (130°F.)	594
SSU bei 100°C (210°F.)	67
Molekulargewicht	295
BMCI	123
Brechungsindex	1,648
Gewichtsprozent Schwefel	1,060
Gewichtsprozent Asche	0,003
Gewichtsprozent unlöslich in Benzol	0,039
Gewichtsprozent Asphaltene	0,50
UOP K Faktor	10,0
Ave. B.P. °C (°F.)	421 (790)
Spezifische Dichte	1,0744
Lb./gal.	8,949
Elementaranalyse:	
Gewichtsprozent Kohlenstoff	89,94
Gewichtsprozent Wasserstoff	8,29
Gewichtsprozent Schwefel	1,03
Gewichtsprozent Asche	0,03
Gewichtsprozent andere Bestandteile	0,71

Die Eigenschaften der bei den Ansätzen Nr. 1 und 2 hergestellten Rußsorten sind in Tabelle II erläutert.

TABELLE II

	<u>Farbfestig-</u> <u>keit von FF-</u> <u>Ruß</u>	<u>Dibutyl-</u> <u>phthalat-</u> <u>Absorption</u> <u>(D2414)</u>	<u>Übertra-</u> <u>gung %</u> <u>(D-1618-</u> <u>58T)</u>	<u>Jodab-</u> <u>sorp-</u> <u>tion</u> <u>(D-1510)</u>	<u>Elektro-</u> <u>nenmikro-</u> <u>skopfein-</u> <u>heit m<sup>2</sup>/g</u>
Ansatz Nr.					
Nr. 1	112	123	98	94	110
Ansatz					
Nr. 2	114	124	83	93	110

Die beiden Rußarten der Ansätze 1 und 2 und ein ISAF-Ruß, der entsprechend dem im US-Patent 3 490 869 beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, wurden in eine Zusammensetzung für Gummireifen-Lauflächen entsprechend dem folgenden Rezept eingearbeitet.

	<u>Gewichtsteile</u>
SBR 1712 (70 Teile Polymer, 20 Teile Öl)	96,2
Cis-1,4-polybutadien	30,0
Ruß	70,0
Circosol 2 X H <sup>(1)</sup>	24,0
Zinkoxid	4,0
Stearinsäure	2,0
Thermoflex A <sup>(2)</sup>	1,5
NOBS Spezial <sup>(3)</sup>	1,2
Schwefel	2,0

(1) Verarbeitungshilfsmittel, Streckmittel und Weichmacher, Sun Oil Co.

(2) Antioxidans, E.I. duPont de Nemours

(3) Beschleuniger, American Cyanamid Co.

Die Laufflächenmaterialien wurden dann zur Herstellung von Reifen der gleichen Größe und der gleichen Art verwendet, und die fertigen Reifen wurden einer Straßenprüfung auf einem Kraftfahrzeug derselben Machart und desselben Modells unter gleichen Testbedingungen auf einer Reifenprüfstrecke geprüft. Nach 12 000 Meilen Laufzeit auf der Strecke wurde die Dicke der Lauffläche gemessen, um das Maß des Abriebs zu bestimmen. Die Ergebnisse, die in Tabelle III aufgeführt sind, zeigen den Prozentsatz des Abriebs im Vergleich zu ISAF-Ruß, da dieser ein gewöhnlich für die Verstärkung von Reifenmaterial verwendeter Rußtyp ist.

TABELLE III

	<u>Laufflächenab- rieb-Bemessung insgesamt in %</u>
ISAF	100
HAF-H, Ansatz Nr. 2	98
HAF-H, Ansatz Nr. 1	90

Wie der Tabelle entnommen werden kann, ergab der HAF-H-Ruß von Ansatz Nr. 2 einen um 8% besseren Straßenabrieb als der HAF-H-Ruß von Ansatz Nr. 1. Das Erstaunlichste ist, daß der Abriebswert bei 98% dessen von ISAF-Ruß liegt. Es sei außerdem noch bemerkt, daß der ISAF-Ruß und der HAF-H-Ruß von Ansatz Nr. 1, die entsprechend dem in der US-Patentschrift 3 490 869 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, ihrerseits eine verbesserte Straßenabriebfestigkeit im Vergleich zu gleichen Rußsorten besitzen, die entspre-

chend den "herkömmlichen" Verfahren hergestellt sind. Deshalb bietet das erfindungsgemäße Verfahren einen höchst unerwarteten zusätzlichen Gewinn an Straßenabriebsfestigkeit gegenüber dem erwähnten patentierten Verfahren.

Um zu zeigen, daß die erfindungsgemäßen Rußsorten nicht notwendigerweise von einem Gehalt an Polybutadien im Laufflächenmaterial abhängig sind, um eine Verbesserung der Straßenabriebsfestigkeit zu bringen, wurden der ISAF-Ruß und die beiden HAF-H-Rußsorten der Ansätze 1 und 2 zu einem Laufflächenmaterial verarbeitet und als solches geprüft, welches nur Styrolbutadienkautschuk enthielt:

	<u>Gewichtsteile</u>
SBR-1712 (Polymer 100 Teile, Öl 37,5 Teile)	137,5
Ruß	68,75
Zinkoxid	4,2
Stearinsäure	2,8
Agerit HP <sup>(1)</sup>	1,4
Santoflex AW <sup>(2)</sup>	1,4
Circosol 2 XH	5,5
Schwefel	1,8
NOBS Spezial	1,0
DPG <sup>(3)</sup>	0,35

(1) Antioxidans, R.T. Vanderbilt Co.  
(2) Antioxidans, Monsanto Co.  
(3) Diphenylguanidin-Beschleuniger

Unter Anwendung der angegebenen Straßenprüfbedingungen ergaben sich für die Rußsorten, die in Tabelle IV dargestellt n Laufflächenabriebbewertungen, wobei die Rußsorten der Ansätze 1 und 2 wiederum gegenüber dem gleichen ISAF-Ruß bewertet wurden.

TABELLE IV

	Laufflächenabrieb- Bemessung insgesamt in %
ISAF-Ruß	100
HAF-H-Ruß, Ansatz Nr. 2	95
HAF-H-Ruß, Ansatz Nr. 1	90

Aus Tabelle IV ist ersichtlich, daß HAF-H-Ruß gemäß der Erfindung eine 5%-ige Verbesserung im Straßenabrieb in einem Laufflächenmaterial brachte, das nur Styrolbutadienkautschuk enthielt.

## A n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Ruß für Reifenlaufflächen, bei dem ein Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial mit absorbierter Wärme aus einem Körper heißer Verbrennungsgase, in denen der Kohlenwasserstoff dispergiert ist, pyrolysiert wird, der Körper der heißen Verbrennungsgase durch Verbrennung eines Brennstoffs mit Luft erzeugt wird und eine Temperatur besitzt, bei der das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial im wesentlichen vollständig zersetzt wird, solange es darin dispergiert ist, die heißen Verbrennungsgase durch einen konvergierenden kegelstumpfförmigen Abschnitt einer Ofen-Reaktionskammer in einer spiralförmigen Bahn geführt werden und dabei einen schnell drehenden Wirbel bilden, der sich bei der Bewegung der Gase in Richtung auf den Auslaß des konvergierenden Abschnittes zu einer fortschreitend dichter werdenden Spirale zusammenzieht, das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial in die heißen Gase des Wirbels, solange sie sich im konvergierenden Abschnitt befinden, eingeführt, sorgfältig mit ihnen vermischt und mindestens teilweise darin pyrolysiert wird und dabei ein Aerosol aus in den gasförmigen Produkten der Verbrennung und der thermischen Zersetzung suspendiertem Ruß gebildet wird, das Aerosol anschließend aus der Ofen-Reaktionskammer entfernt und zur Gewinnung des Rußes fraktioniert wird, dadurch gekennzeichnet, daß (a) der Brennstoff in Mischung mit Luft zur Bildung der heißen Verbrennungsgase verbrannt und das Verhältnis von Luft zu Brennstoff in der Mischung unter ca. 0,017 bei Bestimmung gemäß dem folgenden Ausdruck gehalten wird:

Volumen Luft, CFH bei 60 F. und 30 in.Hg.  
Durch Brennstoffverbrennung freigesetzte Wärme, B.t.u./Std.

- (b) der Brennstoff, das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial und die Luft der Pyrolysereaktion in einem Verhältnis zugeführt werden, bei denen sich ein Molverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff oberhalb ca. 2,05 ergibt,
  - (c) die Komponenten des Wirbels aus dem Auslaß des konvergierenden Abschnittes mit einer linearen Geschwindigkeit im Bereich von ca. 120m bis ca. 760m (ca. 400 feet bis ca. 2500 feet) pro Sekunde bei tatsächlichen Temperatur- und Druckbedingungen herausgeführt werden und das erhaltene Aerosol auf eine Temperatur nicht über ca. 870°C (1600°F.) innerhalb einer Zeit von ca. 0,013 Sekunden abgeschreckt wird, nachdem der Wirbel aus dem konvergierenden Abschnitt herausgetreten ist, wobei die Abschreckzeit bestimmt wird aus der oben genannten Geschwindigkeit der Wirbelbestandteile beim Verlassen des konvergierenden Abschnittes.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirbel einen beträchtlichen Wirbelhohlraum nahe dem Zentrum des konvergierenden Abschnittes und einen Wirbelkörper im Bereich der Innenwand des Abschnittes besitzt, das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial innerhalb dieses konvergierenden Abschnittes zwischen seinen Enden an einer Stelle stromaufwärts seines Auslasses und in einer Entfernung von diesem, die mindestens so groß ist wie der Auslaßdurchmesser, freigesetzt wird und dabei direkt in Richtung auf die Innenwand des konvergierenden Abschnittes und in den Körper des Wirbels im Bereich der

Innenwand gerichtet wird, die Hauptmenge des freigesetzten Kohlenwasserstoffes sorgfältig mit den den Wirbelkörper bildenden heißen Gasen vermischt und mindestens teilweise innerhalb dieser Gase und weniger innerhalb des zentralen Wirbelhohlraumes pyrolysiert wird, und zwar im wesentlichen bevor die Bestandteile des Wirbels aus dem konvergierenden Abschnitt hinausgeführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirbel einen Einschlußwinkel im Bereich von ca. 30 bis ca. 90° hat und seine Länge mindestens ungefähr gleich dem Durchmesser des Auslasses des konvergierenden Abschnittes ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das freigesetzte Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial in den Körper des Wirbels eintritt, bevor eine wesentliche thermische Zersetzung des Kohlenwasserstoffmaterials stattgefunden hat, und die Verbrennung des Brennstoffes an der Stelle, an der das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial den Körper des Wirbels betritt, im wesentlichen vollständig abgeschlossen ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirbel einen Einschlußwinkel im Bereich zwischen ca. 35 und ca. 45° besitzt, seine Länge mindestens ungefähr dem Vierfachen des Auslaßdurchmessers des konvergierenden Abschnittes entspricht und das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial in den konvergierenden Abschnitt an einer Stelle oberhalb seines Auslasses in einer Entfernung von diesem eingeführt wird, welche ungefähr dem



Einfach n bis Vielfach n des Auslaßdurchmessers entspricht.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial von einer axialen Stelle aus in den konvergierenden Abschnitt eingeführt und von dieser Stelle aus in Richtung nach außen getrieben wird, damit er das "Auge" (Hohlraum) des Wirbels durchläuft und in dessen Körper im Bereich der Innenwandung des konvergierenden Abschnittes eingeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Luft zu Brennstoff der Mischung im Bereich von ca. 0,01 bis ca. 0,017 liegt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Aerosol auf eine Temperatur von ca. 315 bis 370°C (600 bis 1600°F.) innerhalb von ungefähr 0,005 Sekunden bis ca. 0,010 Sekunden abgeschreckt wird, nachdem die Wirbelkomponenten den konischen Abschnitt verlassen haben.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten des Wirbels aus dem Auslaß des konvergierenden Abschnittes mit einer Geschwindigkeit von ca. 244m bis ca. 396m (ca. 800 feet bis ca. 1300 feet) pro Sekunde herausgeführt werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff, das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial und die Luft der Ofen-Reaktions-

kammer in einem solchen Mengenverhältnis zugeführt werden, daß sich ein Molverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff innerhalb eines Bereichs von ca. 2,05 bis ca. 2,50 ergibt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial ein normalerweise nicht gasförmiges Material verwendet wird und dieses in den konvergierenden Abschnitt in Form eines atomisierten Sprühstrahles von flüssigen Tröpfchen eingeführt wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial ein Kohlenwasserstoffrückstand mit hohem Molekulargewicht und hohem Aromatengehalt verwendet wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der kontrahierte Wirbel aus dem konvergierenden Abschnitt herausgeführt und zu einem sich fortschreitend expandierenden Körper von Gasen rückgebildet wird, indem er in einen stromabwärts angeordneten Abschnitt der Reaktionskammer des Ofens geführt wird, der einen größeren Durchmesser besitzt als der Auslaß des konvergierenden Abschnittes.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial ein Rückstand mit hohem Molekulargewicht und hohem Aromatengehalt verwendet und dieser in den konvergierenden Abschnitt

mit einer Durchsatzrate im Bereich von ca. 0,8 bis ca. 2,2 Gallonen (60°F.) pro 100 cubic feet (60°F., 30 in.Hg.) der zur Bildung der Verbrennungsmischung verwendeten Luft eingeführt wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei im übrigen festen Arbeitsbedingungen der Feinheitsgrad des erhaltenen Rußes im Sinne einer Abnahme der Feinheit einstellbar ist, wenn man die Eintrittsstelle des Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterials in den Wirbel vom Auslaß des konvergierenden Abschnittes teilweise zurückzieht, wobei die Eintrittsstelle in den Wirbel innerhalb einer Zone zwischen den Enden des konvergierenden Abschnittes gehalten wird, die Zone kürzer ist als die Gesamtlänge des Abschnittes und in einem deutlichen Abstand stromaufwärts vom Abschnittsauslaß liegt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial in diese Zone an einer für die Herstellung von HAF-Ruß geeigneten Stelle eingeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial in diese Zone an einer für die Herstellung eines HAF/ISAF-Rußes geeigneten Stelle eingeführt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial in diese Reaktions-

109839/1605

zone an einer für die Herstellung von ISAF-Ruß geeigneten Stelle eingeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial an einer für die Herstellung von SAF-Ruß geeigneten Stelle in die Zone eingeführt wird.
20. Ofenruß in Laufflächen-Qualität mit der Fähigkeit, Gum mireifen-Laufflächen-Zusammensetzungen eine erhöhte Abriebfestigkeit zu verleihen, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
21. Ruß nach Anspruch 20 in Form von HAF-Ruß.
22. Ruß nach Anspruch 20 in Form von HAF/ISAF-Ruß.
23. Ruß nach Anspruch 20 in Form von ISAF-Ruß.
24. Ruß nach Anspruch 20 in Form von SAF-Ruß.

109839/1605

ORIGINAL INSPECTED